



⑤

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 238 067

Aktenzeichen: P 22 38 067.2

Anmeldetag: 2. August 1972

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

③①

Unionspriorität

③②

Datum: —

③③

Land: —

③④

Aktenzeichen: —

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

⑥①

Zusatz zu: —

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦②

Als Erfinder benannt: Felice, Klaus, Dr., 8405 Donaustauf;
Sedlmeier, Josef, Dr.; Wiedemann, Otto, Dr.; 8000 München;
Gierer, Walter, 8400 Regensburg

DT 2 238 067

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luftoxidation von Naphthalin oder o-Xylol an Festbettkontakten, die aus mit Vanadinpentoxid und Titandioxid überzogenen Trägerkörpern bestehen, ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Während man bei der Oxidation von o-Xylol mit Überzügen, die nur Vanadinpentoxid und Titandioxid (Anatas) enthalten, auf 100 kg o-Xylol mehr als 100 kg Phthalsäureanhydrid erhält, sinken die Ausbeuten bei Verwendung von Naphthalin auf etwa 90 kg pro 100 kg Naphthalin ab. Durch Zugabe modifizierender Katalysatorkomponenten, die ebenfalls in großer Vielfalt vorgeschlagen worden sind, erhält man entweder zu aktive oder zu wenig aktive Katalysatoren. Zu aktive Katalysatoren liefern schon bei relativ niedrigen Salzbadtemperaturen ein sehr reines Produkt in ungenügender Ausbeute. Abgeschwächte Katalysatoren ergeben zwar hohe Ausbeuten, das Reaktionsprodukt enthält jedoch auch bei relativ hohen Salzbadtemperaturen noch zuviel Naphthochinon.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luftoxidation von Naphthalin oder o-Xylol an Festbettkontakten, die aus mit Vanadinpentoxid und Titandioxid überzogenen Trägerkörpern bestehen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Gemische aus Naphthalin- und/oder o-Xylol-Luft zuerst mit einem Kontakt, der 0,25 bis 1,5 Gew.-% Kaliumionen im Überzug enthält, wobei dieser Kontakt 40 - 70 Vol. % der Gesamtkontaktmasse ausmacht, und anschließend mit einem Kontakt, der keine Kaliumionen im Überzug enthält, in Berührung gebracht werden.

Mit diesem Verfahren erhält man aus 100 kg Naphthalin 95 - 100 kg Phthalsäureanhydrid in ausgezeichneter Qualität bei Salzbadtemperaturen im Bereich von 370 - 410°C. Die Kaliumionen können der Überzugsmasse in Form beliebiger Salze zugesetzt werden. Salze, die unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig sind, wie z.B. Kaliumacetat oder Kaliumnitrat, wandeln sich während des Betriebs in stabile Salze wie Kaliumvanadat oder - bedingt durch den Schwefelgehalt des Naphthalins - in Kaliumsulfat-pyrosulfat um. Es ist jedoch besser, gleich von vornherein stabile Salze, wie z.B. Kaliumpyrosulfat, Kaliumvanadat, Kaliumphosphat oder Kaliumchlorid zuzusetzen.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß mit der gleichen Kontaktfüllung auch o-Xylol oder Naphthalin-o-Xylol-Mischungen in hohen Ausbeuten zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden können. Bei Verwendung von o-Xylol werden aus 100 kg o-Xylol je nach Reinheit 102 - 106 kg Phthalsäureanhydrid erhalten. Die Ausbeuten beim Einsatz von Mischungen liegen zwischen denen für o-Xylol und denen für Naphthalin.

Das Verfahren läßt sich am einfachsten so durchführen, daß die Kontaktrohre der üblichen Reaktoren, in denen die Reaktionsgase von oben nach unten strömen, zuerst mit einer Schicht von 1 bis 1,8 m kaliumfreien Kontakt und dann mit 1,2 bis 2 m kaliumhaltigem Kontakt gefüllt werden. Bevorzugt beträgt die Kontaktschichthöhe insgesamt etwa 2,6 bis 3,2 m. Dabei können mit höheren Schichten höhere Durchsätze erzielt werden. Weiterhin ist es auch möglich, die Strömungsrichtung und entsprechend die Schichtenfolge umzukehren oder in hintereinander geschalteten Reaktoren zu arbeiten.

Unter kaliumfrei wird ein Kontakt verstanden, dem keine Kaliumsalze zugesetzt wurden. Der geringe Kaliumgehalt des handelsüblichen Pigmenttitandioxids bleibt außer Betracht. Der Überzug des kaliumionenfreien Kontakts kann nur aus Vanadinpentoxid und Titandioxid bestehen oder er kann aktivierende Zusätze, wie z.B. Oxide von Kobalt, Silber, Molybdän, Wolfram und Cer in Mengen bis zu insgesamt 5 Gew.-%, bezogen auf die Überzugsmasse, enthalten.

409807/1091

Die übrigen Kenndaten für kaliumfreie und kaliumhaltige Kontakte, wie Überzugsmenge pro Liter Trägerkörper, Atomverhältnis Titan zu Vanadium, BET-Oberfläche der Überzugsmasse, Art, Form und Größe der Trägerkörper, Beschichtungsverfahren, usw. können entsprechend dem Stand der Technik gewählt werden. Insbesondere sei hier auf die deutsche Offenlegungsschrift 2 106 796.9 verwiesen.

Ebenfalls dem Stand der Technik entsprechen die Reaktionsbedingungen, wie Zusammensetzung der Reaktionsgase, Raumgeschwindigkeit und Salzbadtemperatur.

Beispiele

Bei allen Beispielen wurde in Reaktionsöfen mit Rohren von 3 m Länge und 25 mm Innendurchmesser gearbeitet. Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Salzbad. Die Belastung betrug 4 Normalkubikmeter Luft und 160 g Naphthalin pro Rohr und Stunde. Das eingesetzte Naphthalin hatte eine Reinheit von 98,3 %. Es enthielt 0,46 % Schwefel und 0,04 % Stickstoff.

Die Ausbeuteangaben in % bedeuten kg abgeschiedenes Phthalsäureanhydrid pro 100 kg verbrauchtes Naphthalin. Die angegebenen Werte sind über mindestens 2 Wochen gemittelt. Die Beschichtung der Trägerkörper erfolgte teils in einem Wirbelbeschichter bei einer Luftstromtemperatur von 110°C (Beispiele 1, 4, 5), teils in einer Dragiertrommel bei 70 - 90°C mit einer wäßrigen Suspension (Beispiele 2, 3), die auf einen Liter Wasser 400 g aktive Masse und 140 g einer 50 Gew.-% Feststoff enthaltenden Vinylacetat-Vinyllaurat-Copolymerdispersion (25 Gew.-% Vinyllaurat) enthielt. Auf einen Liter Trägerkörper wurden 50 g aktive Masse (Titandioxid + Vanadiumpentoxid + Zusätze) angewandt. Von diesen 50 g bleiben 85 - 88 Gew.-% auf den Trägerkörpern haften. Als Titandioxid wurde eine Mischung von Pigment-Anatas (BET-Oberfläche 9,7 m²/g) und Titandioxidhydrat im Mengenverhältnis 3 : 1 bezogen auf den Titandioxid-Gehalt, eingesetzt. Das Atomverhältnis Titan zu Vanadium betrug 4,5 : 1. Zusätze werden in Gew.-% der aktiven Masse angegeben.

Beispiel 1

Trägerkörper: 8 mm Magnesiumsilikatkugeln. Salzbad: 392°C.
1,6 m Kontakt mit 1 % Kaliumhydrogenphosphat + 1,4 m Kontakt mit 2 % Molybdän(VI)oxid. Ausbeute: 95,6 %. Naphthochinon im Rohanhydrid: 0,02 %. Der kaliumfreie Kontakt allein in einer Schichthöhe von 2,6 m angewandt, bracht schon bei 375°C ein Rohanhydrid gleicher Reinheit. Die Ausbeute betrug aber nur 88 %. Der kaliumhaltige Kontakt allein in einer Schichthöhe von 2,6 m angewandt, ergab selbst bei 420°C noch ein sehr unreines Produkt, das 1,2 % Naphthochinon enthielt. Die Ausbeute betrug 97 %.

Beispiel 2

-5-

Trägerkörper: 8 mm Porzellankugeln. Salzbad: 409°C. 1,5 m Kontakt mit 2 % Kaliumhydrogenphosphat + 1,5 m Kontakt ohne Zusatz. Ausbeute: 99 %. Naphthochinon im Rohanhydrid: 0,15 %. Der Kontakt ohne Zusatz allein in einer Schichthöhe von 2,6 m angewandt brachte schon bei 360°C ein Produkt gleicher Reinheit. Die Ausbeute betrug aber nur 90 %. Mit dem kaliumhaltigen Kontakt allein konnte überhaupt kein brauchbares Phthalsäureanhydrid erhalten werden.

Beispiel 3

Trägerkörper: 7,5 - 9,5 mm Korundkugeln. Salzbad: 380°C. 1,5 m Kontakt mit 1 % Kaliumpyrosulfat + 1,5 m Kontakt ohne Zusatz. Ausbeute: 96 %. Naphthochinon im Rohanhydrid: 0,01 %. Werden die Schichthöhen auf 1 + 2 m verändert, so sinkt die Ausbeute auf 91 %. Die gleiche Reinheit wird aber schon bei 365°C erreicht. Der kaliumhaltige Kontakt allein in einer Schichthöhe von 3 m angewandt, brachte bei 420°C ein Rohanhydrid mit 0,7 % Naphthochinon. Die Phthalsäureanhydridausbeute betrug 95,7 %.

Beispiel 4

Trägerkörper 7,3 - 9,5 mm Quarzkies. Salzbad: 380°C. 1,5 m Kontakt mit 1,2 % Kaliumvanadat + 1,3 m Kontakt ohne Zusatz. Ausbeute: 96,5 %. Naphthochinon im Rohanhydrid 0,01 %.

Beispiel 5

Trägerkörper 7,3 - 9,5 mm Quarzkies. Salzbad: 380°C. 1,5 m Kontakt mit 0,85 % Kaliumchlorid + 1,5 m Kontakt ohne Zusatz. Ausbeute: 96,5 %. Naphthochinon im Rohanhydrid 0,1 %.

409807/1091

P a t e n t a n s p r ü c h e

① Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luftoxidation von Naphthalin oder o-Xylol an Festbettkontakten, die aus mit Vanadinpentoxid und Titandioxid überzogenen Trägerkörpern bestehen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Gemische aus Naphthalin- und/oder o-Xylol-Luft zuerst mit einem Kontakt, der 0,25 bis 1,5 Gew.-% Kaliumionen im Überzug enthält, wobei dieser Kontakt 40 - 70 Vol.-% der Gesamtkontaktmasse ausmacht und anschließend mit einem Kontakt der keine Kaliumionen im Überzug enthält, in Berührung gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kontaktschichthöhe insgesamt 2,6 bis 3,2 m beträgt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.